

明細書

メタンガスの製造方法

技術分野

本発明は、有機廃棄物からのメタンガスの製造方法に関する。

5

背景技術

食品廃棄物や下水等の処理に由来する活性汚泥(有機廃棄物)は、日々大量に発生しており、例えば、食品廃棄物は、約2000万t/年、下水活性汚泥は、約9000万t/年それぞれ発生している。これらの有機廃棄物は、焼却・埋立処理がされているのが現状であり、有効利用されているとはいえない。さらに、焼却処理では脱水工程が必要となるが、そのコストは、非常に膨大になっている。また、焼却処理後の最終廃棄物の埋立地の問題もあり、数年後には確保できなくなることが予想されている。従って、有機廃棄物を再有効利用したり、再資源化したりする方法が、必要とされている。

有機廃棄物を再利用する試みとしては、例えば、魚のあら等を、超臨界水および亜臨界水の少なくとも一方で処理して、酢酸等に低分子化することが提案されている(例えば、特開平11-342379号公報および特開2002-18393号公報参照)。しかし、この方法で得られた酢酸等を分離回収して再利用するには、さらに、技術の確立が必要であり、実用にいたっていない。

他方、下水活性汚泥をメタン発酵して、エネルギー回収をするという

試みもされている。活性汚泥のような複雑な有機化合物からメタン発酵までにいたる反応経路には、例えば、下記 1)～4)の過程が必要である。

- 1)複雑な有機化合物を加水分解で徐々に単純な有機物に分解する。
- 2)単純な有機物酸を酸生成細菌 (acidogen) の発酵作用で揮発性有機酸とする。

3)炭素原子 3 個以上の長鎖の揮発性有機酸を、絶対水素生成性酢酸生成菌 (obligate hydrogen producing acetogen) で酢酸と H_2 に変換する。

4)生成された酢酸と H_2 を、メタン生成菌 (methanogen) によって CH_4 へと変換する。

10

従来の技術では、下水活性汚泥のような複雑な有機化合物を細菌の作用で分解するため、非常に長い時間を必要とする。また、一般的なメタン発酵は、酸生成槽とメタン発酵槽の 2 槽に分かれている場合が多いが、これは、最終的に汚泥が、酢酸、水素、または二酸化炭素にまで分解されないとメタン菌が働くかずメタンが生成しないためである。有機物分解を速めるために、汚泥を破碎して小粒化したものを希釀水で混合して可溶化したりするプロセスや、途中の阻害物質を除去するプロセスにより、細菌との接触効率を良くして反応速度を速める方法が開発されている。

15

しかしながら、有機物には水素と二酸化炭素にまで分解できない物質があるため、その炭素消化率は 20～50 % であり、未消化の残渣を処理する必要があり、大きな排水処理装置も必要な場合がある。さらに、このようなメタン発酵の方法による下水汚泥や酪農廃水（牛糞尿など）処理における滞留時間は、実プラントにおいては 20 日から 60 日、ほとんどの場合 30 日から 60 日を要する。このように、従来のメタン発酵プロセスは、全体として高コストであり、効率が悪く、たとえ売電しても大きな赤字を生み出すおそれがあり、実用的ではない。

発明の開示

したがって、本発明の目的は、有機廃棄物を有効利用できる実用的な技術を提供することである。

5 前記目的を達成するために、本発明は、有機廃棄物からメタンガスを製造する方法であって、有機廃棄物を超臨界水および亜臨界水の少なくとも一方により低分子化処理する工程と、前記低分子化処理物をメタン発酵させる工程とを含む製造方法である。

10 本発明者等は、前記目的を達成するために、種々の検討を行った。その過程で、有機廃棄物を低分子化処理し、その処理物をメタン発酵するという着想を得た。この着想にしたがいさらに検討を続けたところ、超臨界水もしくは亜臨界水または双方による処理を用いれば、例えば、前記1)～3)の過程のような複雑な有機化合物から単純な有機化合物や長鎖脂肪酸への加水分解および酸生成、すなわち有機廃棄物を低分子化が、例えば、1分～20分で行えることを見出した。そして、前記低分子化処理物を用いれば、メタン発酵を、例えば、5～24時間の短時間で行うことが可能であり、かつ、その炭素消化率を少なくとも90%以上、好ましくは97%以上とすることができます、さらに、残渣の処理および廃水処理が低減できること見出し本発明に到達した。本発明によれば、例えば、経済性に優れ、環境への負荷も少ない、高速・高消化率なメタンの製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

25 図1は、本発明のメタンガスの製造方法の一例の概略図である。図2は、本発明のメタン発酵に使用できる装置の一例の概略図である。

図3は、実施例で使用した反応器の概略図である。

図4は、亜臨界水処理の工程の一例を説明する図である。

図5は、各反応温度における固相の収率の経時的変化の一例を示す図である。

5 図6は、水相中のリン酸および有機酸の収率の温度による変化の一例を示す図である。

図7は、水相中のアミノ酸の収率の温度による変化の一例を示す図である。

図8は、水相中の糖の収率の温度による変化の一例を示す図である。

10 図9は、油相中の脂肪酸の収率の温度による変化の一例を示す図である。

図10は、実施例の酢酸馴化における排出水溶液中の基質濃度変化の一例を示す図である。

15 図11は、連続メタン発酵における排出水溶液中の組成の経時的変化の一例を示す図である。

図12は、連続メタン発酵におけるガスおよびメタンガスの発生量の経時的変化の一例を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

20 以下に、本発明をさらに詳しく説明する。

本発明における処理方法としては、超臨界水を用いた処理方法よりも、亜臨界水を用いた処理方法が好ましい。亜臨界水を用いる利点としては、例えば、亜臨界水は超臨界水に比べて加水分解能力に優れるから種々の有用物を生成できること、亜臨界水は超臨界水に比べて分解力が劣るから有用物を無機物まで分解してしまうことなく取り出すことができること、前記加水分解反応の多くは発熱反応であるためこの発熱を利用すれ

ば亜臨界水処理のランニングコストも十分に安価とすることが可能であること、亜臨界水の条件は超臨界水の条件よりも温和であるため安全であり処理装置も安価とすることが可能であること、および、亜臨界水は水でありながら油や脂肪の抽出力が強く原材料からそれらをほぼ 10
5 0 % 抽出することが可能であること等があげられる。また、温度が 70 0 K 程度までの超臨界水であっても、酸化剤等を混入せずに前記亜臨界水処理と同様に処理するのであれば、本発明に好ましく用いることができる。前記超臨界水処理であれば、酸化はほとんど起こらず熱分解がおこり、さらに、装置に対する劣化作用も従来公知の超臨界水酸化よりも
10 穏やかだからである。

前記亜臨界水処理において、その処理温度は、例えば、440～553 K の範囲が好ましく、より好ましくは、470～553 K であって、さらにより好ましくは、493～553 K である。その処理圧力は、例えば、0.8～6.4 MPa であって、より好ましくは、1.5～6.4 MPa であって、さらにより好ましくは、2.3～6.4 MPa である。その処理時間は、例えば、1～20 分であって、より好ましくは、1～10 分であって、さらにより好ましくは、1～5 分である。

20 有機廃棄物の低分子化処理は、例えば、以下のようにして実施できる。すなわち、バッチ式で行う場合、例えば、ステンレス鋼等の材質から形成された耐圧耐熱反応器に、有機廃棄物および水を仕込み、密閉する。そして、前記反応器を所定の温度に加熱することにより、その反応器内が高温高圧となる。これによって前記反応器内の水が亜臨界状態もしく
25 は超臨界状態となり、有機廃棄物が低分子化される。

前記低分子化処理は、例えば、前述のようなバッチ式の他に、連続式

があり、実用の観点からは、連続式の処理の方が好ましい。

本発明の製造方法は、例えば、前記低分子化処理物から水相を分離する工程を含み、前記水相をメタン発酵させることが好ましい。こうすることにより、メタン発酵をより短時間、高消化率で行うことができるからである。この水相には、例えば、有機酸、リン酸、アミノ酸、糖、脂肪酸等が含まれる。これらの中で、前記水相が有機酸を含むことが好ましい。有機酸には、例えば、乳酸、酢酸、ピログルタミン酸、ギ酸等が含まれるが、これらの中でも、酢酸が含まれることが好ましい。

10

前記低分子化処理物から水相を分離回収する方法は、例えば、遠心分離法が挙げられる。すなわち、遠心分離により、低分子化処理物が、その密度差から油 - 水 - 固形の3層に分離するため、その水相が形成した層を回収すればよい。

15

本発明の製造方法の適用対象となる有機廃棄物は、特に制限されず、例えば、下水処理物、食糧廃棄物、生ごみ、家畜ふん尿等由来の活性汚泥が適用される。

20

本発明におけるメタン発酵は、特に限定されず、従来の方法を適宜適用できる。例えば、メタン発酵槽の中に、前記低分子化処理物とメタン発酵微生物を仕込み、所定の温度に保ち、適宜攪拌を行いながら、所定の滞留時間発酵を行い、発生するメタンガスを回収する。

25

つぎに、本発明のメタンガス製造方法に使用するメタンガス製造装置の構成の一例を図1に示す。図示のように、この装置は、亜臨界水処理

ユニットおよびメタン発酵ユニットの2つのユニットから構成されている。前記亜臨界水処理ユニットは、原料タンク1、加熱器3および亜臨界反応装置4を主要構成要素とする。これらは、この順序でパイプにより連結されている。原料タンク1は、攪拌器を備え、原料タンク1と加熱器3とを連結するパイプには高圧ポンプ2が配置されている。メタンガス発酵ユニットは、中間タンク6、定量ポンプ7、発酵槽8およびガスホルダ9を主要構成要素とし、これらは、この順序でパイプにより連結されている。前記中間タンク6には、亜臨界ユニットの亜臨界反応装置から導出されたパイプで連結されており、前記パイプには、背圧弁5が配置されている。

この装置によるメタンガスの製造は、例えば、つぎのようにして実施される。まず、原料タンク1に有機廃棄物を入れる。この有機廃棄物は攪拌器で攪拌してもよい。この有機廃棄物を、高圧ポンプ2により加熱器に導入して所定の温度に加熱し、この状態で亜臨界反応装置4へと導入して、ここで、亜臨界処理を行い低分子化する。低分子化有機廃棄物は、中間タンク6に送られ、ここに一時的に貯蔵される。そして、定量ポンプ7により、中間タンク6中の低分子化有機廃棄物は、一定量で、発酵槽8に送られ、ここで細菌によってメタン発酵処理される。この発酵槽8で発生したメタンガスは、パイプを通ってガスホルダ9に送られ、ここで回収される。

低分子化有機廃棄物のメタン発酵は、バッチ式でも連続式でもよい。連続式のメタン発酵について、図2に基づき説明する。同図は、連続式メタン発酵装置の一例の構成図である。図示のように、この装置は、低分子化有機廃棄物を貯蔵する中間タンク6、定量ポンプ7、発酵槽8お

およびガスホルダ 9 を主要構成要素とし、これらは、この順序でパイプにより連結されている。中間タンク 6 は、攪拌器を備えている。また、発酵槽 8 は、水等の液体が入った恒温槽 10 の中に配置されている。発酵槽 8 および恒温槽 10 は、共に攪拌器を備える。前記恒温槽 10 の上部 5 からはパイプが導出されており、このパイプの先端は恒温槽 10 の下部に導入されており、その途中に、循環ポンプ 15 およびヒーター 16 が配置されている。また、恒温槽 10 の別の下部には温度制御器が配置され、この温度制御器は、恒温槽 10 内の温度をモニターしながらヒーター 16 を制御する。発酵槽 8 の天井部からはパイプ 12 が導出され、このパイプ先端はガスホルダ 9 に導入されている。また、前記パイプ 12 の途中にはガスサンプリング弁 14 が配置されている。また、発酵槽 10 の上部側面からもパイプ 11 が導出され、このパイプ 11 の先端は、廃液タンク 13 に導入されている。

15 この装置による連続式メタン発酵は、例えば、つぎのようにして実施される。まず、中間タンク 6 内の低分子化有機廃棄物を定量ポンプ 7 で定量しながら、発酵槽 8 に送る。一方、恒温槽 10 は、攪拌器によって攪拌されていると共に、循環ポンプによって、中の液体が循環しており、温度制御装置 17 で恒温槽 10 内の温度がモニターされ、その情報によりヒーター 17 が制御されて、恒温槽 10 内の液体は一定温度(例えば、37 ~ 55 ℃) に保持されている。発酵槽 8 内では、攪拌器によって攪拌されながら、細菌によりメタン発酵が行われ、発生したガスは、パイプ 12 を通ってガスホルダ 9 内に送られ、ここで回収される。また、発酵状態をモニターするために、ガスサンプリング弁 14 から、適宜ガス 20 がサンプリングされる。発酵槽 8 内の低分子化有機廃棄物が減ってきたら定量ポンプ 7 によって補充され、一定量を超えた分は、パイプ 11 を 25

通って廃液タンク 1 3 に送られる。このようにして、連続してメタン発酵が実施できる。

前記メタン発酵に使用するメタン発酵に用いる微生物は、従来公知の
5 メタン細菌等を適宜使用でき、使用する前記有機廃物が、例えば、下水活性汚泥の場合、下水処理場の消化汚泥をメタン発酵に用いる微生物群として使用できる。前記メタン発酵に用いる微生物群は、メタン細菌リッヂであることが好ましく、また、酸生成菌を含んでいても良い。また、前記メタン発酵に用いる微生物群は、使用前に酢酸馴化することも好ま
10 しい。メタン発酵の効率が向上するからである。馴化日数は、特に制限されず、例えば、15日～30日である。

前記メタン発酵槽内の温度は、メタン発酵に用いる微生物について従来公知の適した温度ですることができ、例えば、37～55℃である。
15 また、前記低分子化処理物の前記メタン発酵槽内の滞留時間は、例えば、5～48時間の範囲であって、好ましくは5～24時間であり、より好ましくは5～12時間である。このように、本発明における高速高消化率メタン発酵は、従来の発酵に比べて発酵槽内の反応速度が約15～150倍速いから、発酵槽の体積を1/15～1/150とすることができます、
20 また、発酵槽を恒温にするためのエネルギーも従来型と比べて1/15～1/150に小さくすることが可能である。

前記メタン発酵槽内には、メタン発酵の効率化を図るために、さらに、バッファー、補助栄養素等を、適宜、加えることができる。前記バッファーおよび補助栄養素等は、特に制限されず、従来公知のものを使用できる。

本発明において、メタン発酵における炭素消化率は、例えば、80%以上であって、好ましくは90%以上、より好ましくは97%以上である。前記炭素消化率は、全有機炭素量（TOC）を用いて計算することができ、例えば、メタン発酵に供する原液と、メタン発酵後の廃液の成分分析を行い、下式に基づき求めることができる。また、前記TOCは、例えば、TOC分析器により測定できる。前記TOC分析器は、全炭素量（TC）と無機炭素量（IC）との差からTOCを求める装置である。

$$\text{炭素消化率} = (\text{原液TOC} - \text{廃液TOC}) / \text{原液TOC} \times 100$$

10 前記メタン発酵を行うことで発生させて回収したメタンガスは、例えば、ガスボイラーによる熱への変換、ガス発電による電力への変換、燃料電池の水素の供給源等多方面に利用できる。

15 本発明では、活性汚泥を超臨界水および亜臨界水の少なくとも一方によって低分子化処理することにより、有用物を製造することができる。

活性汚泥の低分子化処理は、例えば、前述のメタンガスの製造方法で説明した有機廃棄物の低分子化処理と同様に行うことができる。このような低分子化処理工程により、リン酸、有機酸、脂肪酸、アミノ酸および糖等を含む低分子化処理物が得られる。これらの中から有用物を分離精製することが好ましい。前記有機酸としては、例えば、乳酸、ギ酸、酢酸、ピログルタミン酸、プロピオン酸等が挙げられる。前記脂肪酸としては、例えば、バルミトレイン酸、バルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸等があげられる。前記アミノ酸としては、例えば、アラニン、アスパラギン酸、グリシン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニン等が挙げられる。糖としては、例えば、グルコース、フルクトース等が挙げられる。これらの中で、例えば、リン酸は、現在のところ、限りあ

る資源であるリン鉱石から取り出されているが、本発明は、新たにリン酸を取り出す技術として期待できる。また、例えば、乳酸は、生分解性プラスチックの原料として有用である。これら低分子化処理物に含まれる有用物の生成量は、低分子化処理工程における処理条件、例えば、処理温度、処理圧力、処理時間等によって変化する。したがって、処理条件を調整することによって、選択的に有用物を製造することができる。

以下に、本発明の実施例について説明するが、本発明は、これらに限定されない。

10 (実施例)

以下に示すように、有機廃棄物として活性汚泥を使用して、亜臨界水処理をバッチ法で行った。そして、前記亜臨界水処理で得られた低分子化処理物をメタン発酵してメタンガスを回収するとともに、油相、水相および固相を分離回収し、その成分分析を行った。

15 (有機廃棄物)

有機廃棄物として、大阪府堺市建設局下水道部泉北下水処理場より提供された余剰活性汚泥を使用した。この活性汚泥の含水率を下げるため、これを一昼夜自然沈降させ、その後、ろ過した。含水率は、沈降前 99.6%、沈降後 99.0%、ろ過後は 97.5% となった。なお、汚泥の含水率は十分に攪拌した汚泥を 80°C で 2 日間乾燥し、その前後の重量変化により求めた。

(反応器)

亜臨界水処理に使用した反応器の概略を図 3 に示す。この反応器は、パイプ 18 の両端にキャップ 19 がそれぞれ取り付けられた構造である。

25 図 3において、 d_1 は、前記パイプ 18 の外径を示し、 d_2 は、前記パイプ 18 の内径を示し、 d_3 は、前記キャップ 19 の内接円の直径を示す。

また、長さ L_1 が前記キャップ 19 間の最短距離を表し、長さ L_2 が前記反応器の全長を表す。

前記反応器は、外経 d_1 が 9.5 mm、内径 d_2 が 7.5 mm のステンレス鋼（材質：SUS 316 製）のパイプ 18 を用いて作製した。前記パイプ 18 を、パイプカッターで約 15.5 cm に切り、旋盤を用いて約 15.0 cm の長さにそろえた。亜臨界処理中の反応器内容物の漏れを防ぎ、密閉性を高めるため、前記パイプ 18 の切り口を、なめらかになるよう削り、その切り口の外側と内側の面取りを行った。その後、切り出した前記パイプ 18 を洗浄し、そのパイプ 18 の先端それぞれにキャップ 19 (SWAGELOK 社製、商品名 SS-600-C) を取り付けた。前記キャップ 19 の取り付けは、まず、手締めで閉めて、そして、モンキーレンチを用いて 1 周と 90 度回転させて行った。このように前記キャップ 19 を前記パイプ 18 に固定し、反応器を作製したところ、全長 L_2 は、16.5 cm であり、前記キャップ 19 間の最短距離 L_1 は、12.0 cm であった。

前記反応器の内容積は、その反応器内に、298 K に設定した空気恒温装置 (SANYO 社製、商品名 INCUBATOR MIR-251) 内に 1 日放置した 298 K の水を入れ、質量を測り、水の密度 ($\rho = 996.95 \text{ kg/m}^3$) を用いて算出した。この反応器の内容積は、7.0 cm³ であった。

(ソルトバス)

亜臨界水処理中の反応器を高温の一定温度に保つための恒温槽として、ソルトバス (Thomas Kagaku Co. Ltd. 製) を使用した。前記ソルトバス内の熱媒体として、硝酸カリウムと亜硝酸ナトリウムを 1:1 の割合で混ぜた配合塩 (融点 413 K) を使用した。使用した塩の量は、0.018 m³ であった。このソルトバスの温度範囲は 453 K から 773 K であり、温度安定度は ±0.5 K である。温度調節は、P I D 制御方式のデジタル温度指示調節器で行った。

(反応器内の脱酸素)

亜臨界水処理をする試料を反応器に充填する前に、この反応器内を、あらかじめ、Arで置換した。その後、前述のように調製した活性汚泥試料（汚泥0.8g、超純水4.0g）を、前記反応器内に充填した。

- 5 前記反応器を密閉する前に、再びArを約30秒流して脱酸素を行い、その後、この反応器を密閉した。

(亜臨界水処理)

亜臨界水処理の概略を、図4に示す。前述のように試料を充填し、密閉した反応器20を、矢印Aの下方向に移動させて、所定温度（440～553K）で安定しているソルトバス21に投入した。所定時間（例えば、1分～20分）の後、前記反応器20を、矢印Aの上方向に移動させて、前記ソルトバス21からすみやかに取り出し、さらに、矢印BおよびCの方向にすみやかに移動させ、大量の冷却水22中に投入して急冷した。なお、この亜臨界水処理においては、前記ソルトバス21の温度を反応温度、前記反応器20が前記ソルトバス21内にある時間を反応時間とした。

(油相、油脂相、水相および固相の分離回収)

活性汚泥の亜臨界水処理を前述のように行った後、前記反応器の内容物を、内容積8.0cm³の試験管Dに取り出した。その試験管Dを、遠心分離器（KUBOTA社製、商品名KN-70）にセットし、回転数2500rmpで10分間遠心分離を行った。その結果、前記試験管D内の内容物は、その質量差から、多層を形成した。その最上層では液体の油の層が形成され、その下に固体の油脂の層が形成され、さらにその下に水の層が形成され、最下層に固形の層が形成された。それぞれの層の成分を、油相、油脂相、水相、固相とし、以下のように、それぞれを分離回収した。

まず、前記試験管Dに、ヘキサンを約1.0 cm³加え、油相を溶解させた。このヘキサン相を取り出すことで、油相を分離回収した。前記ヘキサン相を、パストールピペットで取り出し、試験管Eに移した。この操作を2、3回繰り返し、試験管D内の油相を、ヘキサンに溶解した状態で、試験管Eに分離回収した。

次に、試験管D内の油脂相と水相の一部とを、試験管Fに取り出した。前記試験管Fから、前記油脂相と同時に移った前記水相を回収するために、前記試験管Fに超純水約5.0 cm³を加え、2500 rpmで10分間遠心分離した。その後、油脂相の下に存在する水相を、パストールピペットを使用して取り出し、内容積250 cm³のメスフラスコGに移した。この操作を2、3回繰り返し、前記水相の一部をメスフラスコGに回収した。また、前記試験管Fには、前記試験管Dから前記油脂相が分離回収された。

そして、油相および油脂相を取り除いた前記試験管Dから、残りの水相を、パストールピペットを使用して取り出し、前記メスフラスコGに回収した。前記試験管Dに残った水相および固相中にある水溶性成分を回収するために、この試験管Dに、超純水約5.0 cm³を加え2500 rpmで10分間遠心分離した。その後、固相の上部にある水相を、パストールピペットを使用して、前記メスフラスコGに移した。この操作を2、3回繰り返し、前記水相を、前記試験管Dから、メスフラスコGに分離回収した。そして、前記試験管Dには、前記固相が、分離回収された。

前述のように分離回収した水相には、前記遠心分離操作では分離できない、浮遊する油脂物が存在するため、この水相中に混在する油脂物を、ろ過により除去した。前記メスフラスコGに分離回収された水相に、超純水を加え、250 cm³にメスアップし、ポア径約0.22 μmのメンブレンフィルターでろ過した。前記メンブレンフィルターを、ろ過後

約 250 cm³ の超純水で洗浄し、水相成分をこのメンブレンフィルターから取り除いた後、室温 25 ℃で 3 日間乾燥させた。このようにして回収された油脂物は、油脂相として扱った。

前述のようにして、亜臨界水処理後の反応器内容物は、油相、油脂相、
5 水相および固相の 4 相別々に分離回収された。固相および油脂相は、風乾後、質量を測定した。また、ヘキサンに溶解した油相は、風乾によりヘキサンを蒸発させ、質量を測定した。

亜臨界水処理前の活性汚泥は、黒色をしたスラリー状の物質であったが、亜臨界水処理をすることにより、この黒色の固体が減少し、液相が
10 茶褐色を呈しはじめた。反応温度が 493 K、513 K および 553 K の場合の、固相の収率の経時的変化を、図 5 に示す。なお、本実施例において、収率は、下式 (1) に基づき求めた。図 5 が示すように、反応温度が高くなるにつれて、固相の収率が一定になる時間が早くなることから、前記亜臨界水処理による前記試料の低分子化が、反応開始から短
15 時間で起こることが示された。

収率 (g/g 乾燥活性汚泥) =

目的物質質量 (g) / 活性汚泥の乾燥質量 (g) · · · (1)

前述のようにして分離回収された水相中の有機酸およびリン酸を、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 有機酸分析システム (島津製作所製、
20 製品名 : LC-10A、分離法 : イオン排除クロマトグラフィー、検出法 : ポストカラム pH 緩衝化電気伝導度検出法) を用いて分析・定量した。前記亜臨界水処理の反応時間を一定 (10 分) にした場合の、有機酸およびリン酸の収率の温度による変化を、図 6 に示す。その収率は、前記式
25 (1) に基づき算出した。図 6 が示すように、前記水相中に主に存在したのは、リン酸、酢酸、ピログルタミン酸の 3 種類であり、その他の有

機酸の収率は低かった。前記リン酸の収率は、反応温度の違いで変化し、493Kで最大値0.024を示し、その後減少した。また、前記酢酸の収率は、513Kで0.026を示し、その後は一定値を取るようになった。そして、前記ピログルタミン酸の収率は、553Kで0.033を示し、その後減少した。その他の有機酸の収率は、反応温度に関わらず、ほぼ一定値を示した。反応温度の違いにより、異なるピークを示す有用成分が存在することから、それらの各成分を選択的に取り出すことが可能である。本発明のメタンガスを製造する方法では、酢酸の収量が重要なため、本実施例では、温度513Kが最適であった。

10

次に、前記水相中のアミノ酸を、高速液体クロマトグラフィー(HPLC、島津製作所製、製品名:LC-10A、ポストカラム誘導体化法、検出器:PF-10A_{XL} 蛍光検出器)を用いて分析・定量した。前記亜臨界水処理の反応時間を一定(10分)にした場合の、反応温度の違いによる前記水相中のアミノ酸の収率の変化を、図7に示す。その収率は、前記式(1)に基づき算出した。図7が示すように、前記水相中には、各種アミノ酸が存在したが、主に存在したものは、グリシンとアラニンであった。前記アラニンの収率は、533Kにおいて最大値0.009を示した。また、前記グリシンの収率は、553Kで最大値0.004を示し、その後減少した。

また次に、前記水相の糖を、高速液体クロマトグラフ(HPLC)糖分析システム(日本分光社製、HSS-1500、示差屈折計:偏光型)を用いて分析・定量した。前記亜臨界水処理の反応時間を一定(10分)にした場合の、反応温度の違いによる前記水相中の糖の収率の変化を図8に示す。その収率は、前記式(1)に基づき算出した。図8が示すように、前記水相

中には、主に、単糖類のグルコースとフルクトースが存在した。どちらの収率も、513Kあたりから高くなり、前記グルコースの収率は、ピーク後減少し、前記フルクトースの収率は、その後一定になった。

5 さらに、前述のように分離回収した油相中の脂肪酸を分析した。前記油相中の成分は、トリメチルシリル誘導体化し、それらをガスクロマトグラフ質量分析器(島津製作所製、製品名: GCMS-QP5050)により分析・定量した。前記亜臨界水処理の反応時間を一定(10分)にした場合の、反応温度の違いによる油相中の成分の収率の変化を、図9に示す。その
10 収率は、前記式(1)に基づき算出した。図9が示すように、前記油相中には、主に、パルミトレイン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸が存在した。反応温度が高くなるにつれて、前記各成分の収率が高くなる傾向にあった。中でも、前記オレイン酸の収率が最も高く、623Kで0.015を示した。

15

(メタン発酵)

前述のような亜臨界水処理により得た低分子化有機物水溶液を使用して、メタン発酵を行った。

まず、メタン発酵に用いる微生物群として使用する下水処理消化槽汚泥をVSS(浮遊物(SS)の強熱減量)1,000mg/lに調整して、攪拌機付きの密閉10,000ml容器に入れ、35°Cの恒温槽中で一定温度に保ち、酢酸5,000mg/lに調整した水溶液を、1日に400mlの負荷で連続的に注入し、メタン細菌を含む活性汚泥の酢酸馴化を30日行った。図10に、酢酸馴化中に発生したメタンガスの濃度変化を示す。図10に示すように、約15日で、メタン発酵に使用する微生物群が生成された。馴化を行った前記活性汚泥は、VSS4,000m

g / 1 に調整し、内部をスターラで攪拌できる密閉された 2, 0 0 0 m l の発酵容器に入れ、 3 5 °C の恒温槽中でメタン発酵に使用した。

5 次に、前記メタン発酵の原液として、下水汚泥を亜臨界水分解して得た水相を、さらにイオン交換樹脂で分離濃縮して得た下記表 1 に示す組成の水溶液を調製した。

(表 1)

| 組成 | 重量割合 (質量%) | 濃度 (mg/l) |
|----------|------------|-----------|
| 酢酸 | 2 5 | 5 0 0 |
| 10 短鎖脂肪酸 | 5 8 | 1 1 6 0 |
| ギ酸 | 1 7 | 3 4 0 |
| 合計 | 1 0 0 | 2 0 0 0 |

15 上記表 1 の組成 (2, 0 0 0 m g / 1) である前記原液を、前記発酵容器に対して 1 時間 2 0 0 m l の割合で連続的に注入し、メタン発酵を行った。メタン発酵は、図 2 の模式図の装置を用いて行った。排出される処理液の酢酸、短鎖脂肪酸、ギ酸の濃度、および、1 分間の発生ガス量とメタン量を 3 0 分ごとに測定した。ガスの発生を確認し、それを時間 = 0 とした。図 1 1 に、排出された液の濃度の経時的変化のグラフを示し、図 1 2 に、発生したガス量の経時的変化のグラフを示す。図 1 1 および図 1 2 に示すとおり、時間 = 0 から約 8 ~ 1 0 時間で十分な定常状態になっていると判断できる。また、6 時間後以降の発生ガス量中のメタン量は、約 5 2 % (体積比) であり、本実施例における有機物負荷は、下記式より、 4. 8 g / 1 · d であった。

$$2,000(\text{mg/l}) \div 1,000(\text{g/mg}) \times 200(\text{ml/h}) \times 24(\text{h/d}) \div 2,000(\text{ml}) \\ = 4.8 \text{ g/l} \cdot \text{d}$$

ガス発生量は、定点に達した時点で、 2.7 ml/m in だったので、
 1時間あたりのガス発生量は、 $2.7 \times 60 = 162 \text{ ml/h}$ となる。VSSは、 $4,000 \text{ mg/ml} \times 2,000 \text{ ml} = 8 \text{ g-VSS}$ であるから、VSSあたりのガス発生量は、 $162 \div 8 = 20 \text{ ml/h} \cdot \text{g-VSS}$
 5 であった。

本実施例のメタン発酵における炭素消化率を、メタン発酵に供した原液と、メタン発酵後の廃液の成分分析を行い求めた。また、TOCは、TOC分析器 (Shimadzu社製、商品名TOC-500) により測定した。下記表
 10 2に、成分分析および炭素消化率の結果を示す。

(表2)

| 組成 | 原液濃度 mg/L | 原液TOC mg/L | 廃液濃度 mg/L | 廃液 TOC mg/L | 消化率 % |
|-------|--------------|---------------|--------------|----------------|----------|
| 酢酸 | 500 | 200 | 18 | 7 | 96.4 |
| 短鎖脂肪酸 | 1160 | 720 | 138 | 67 | 90.7 |
| ギ酸 | 340 | 89 | 35 | 9 | 89.7 |
| 合計 | 2,000 | 1,009 | 191 | 83 | 91.7 |

上記表2に示すように、炭素消化率は、91.7%であった。

15 また、短鎖脂肪酸の原液濃度に対するTOCの比率が、62% ($720 \div 1160 \times 100$) であり、廃液濃度に対するTOCの比率が、49% ($67 \div 138 \times 100$) であったことから、脂肪酸が、メタン発酵に使用した微生物群に含まれる酸生成菌により分解され、低分子化していることも示されている。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明のメタンガスの製造方法は、有機廃棄物を有効利用できる実用的な技術を提供する。本発明のメタンガスの製造方法は、短時間・高消化率であるから、その焼却処分に膨大な費用がかかっている有機廃棄物を、逆に再エネルギー資源化できる。また、製造に用いる装置もコンパクト化が可能であり、例えば、地域分散型ゼロエミッションメタン発酵・発電システムとして、都市内に分散設置も可能となる。

請求の範囲

1. 有機廃棄物からメタンガスを製造する方法であって、有機廃棄物を超臨界水および亜臨界水の少なくとも一方により低分子化処理する工程と、前記低分子化処理物をメタン発酵させる工程とを含む製造方法。
5
2. 前記低分子化処理が、亜臨界水による処理である請求項1記載の製造方法。
- 10 3. 亜臨界水による処理において、処理温度が440～553Kであり、処理圧力が0.8～6.4MPaである請求項1記載の製造方法。
4. 低分子化処理時間が1分～20分である請求項1に記載の製造方法。
15
5. 低分子化処理が、連続式で行われる請求項1に記載の製造方法。
6. さらに、前記低分子化処理物から水相を分離する工程を含み、前記水相をメタン発酵させる請求項1に記載の製造方法。
20
7. 前記水相が、有機酸を含む請求項6記載の製造方法。
8. 前記有機酸が、酢酸を含む請求項7記載の製造方法。
- 25 9. メタン発酵の時間が、5～48時間の範囲である請求項1に記載の製造方法。

10. メタン発酵における炭素消化率が、90%以上である請求項1に記載の製造方法。

5 11. 有機廃棄物が、活性汚泥である請求項1に記載の製造方法。

12. さらに、前記低分子化処理工程において生じる有用物を分離回収する工程を含む請求項1記載の製造方法。

10 13. 前記有用物が、リン酸、有機酸、脂肪酸、アミノ酸および糖の少なくとも一つを生成する請求項12記載の製造方法。

14. 前記低分子化処理工程における処理温度および処理時間の少なくとも一方を調整することにより、選択的に有用物を生じさせる請求項
15 12に記載の製造方法。